Lichtemission an kleinen Flüssigkeits-Elektroden.

Inaugural-Dissertation,

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen

philosophischen Facultät der Königl. Universität Breslau

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

am Sonnabend, den 12. August 1899, Mittags 11 Uhr

in der Aula Leopoldina

öffentlich verteidigt

von

Karl Luyken.

ACAD.
LUGD.BAT
BIBL.

Opponenten:

G. Doctor, Dr. phil.

P. Rascher, Regierungs-Baumeister.

Breslau 1899.

Dr. R. Galle's Buchdruckerei, Breslau, Matthiasstrasse 29.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546309_0222

Meinen lieben Eltern.

Einleitung.

Die ersten Beobachtungen der Lichtemission an Flüssigkeits-Elektroden reichen bis zum Anfang dieses Jahrhunderts zurück.

Schon Cruickshank[1]) berichtet von einem Lichtstrahl oder Büschel — a flash or brush of light — welcher am hellen Tag sichtbar sei und sich zeigte, wenn er das Ende des an die erste Zelle angeschlossenen Leitungsdrahtes in die Flüssigkeit der letzten Zelle seiner aus 120 Plattenpaaren bestehenden Kupfer - Silber - Batterie eintauchte. Dieses Leuchten war von einem Geräusch und Aufbrausen begleitet, wie es in ähnlicher Weise von einem in Wasser getauchten glühenden Draht erzeugt wird.

Seit jener Zeit ist dieses Phänomen Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen, die sich zunächst rein experimentell auf das Entstehen derselben unter den verschiedenen Versuchs-Bedingungen und auf die dabei unmittelbar wahrgenommenen Begleiterscheinungen erstreckten.

In besonders umfassender Weise sind Versuche dieser Art von G. Planté unter Anwendung einer starken Spannung von 200 Akkumulatoren ausgeführt und später zu Analogien mit den Erscheinungen der Kugelblitze benützt worden.[2])

---

[1]) Gilberts Annalen IX, pag. 354, 1801.

[2]) „Untersuchungen über Elektricität" Gaston Planté 1886.

Auf die Natur des Phänomens selbst näher einzugehen und seine Entstehungsweise zu erklären hat zuerst auf Grund elektrischer Messungen Slouguinoff [1]) versucht.

Er bestimmte den während der Lichtemission eintretenden hohen Widerstand und leitete eine Formel für denselben ab, der innerhalb gewisser Grenzen die gefundenen Resultate genügten. Gleichzeitig beobachtete er zwei Arten des Phänomens: erstens einen von einem schwachen Leuchten begleiteten Sphäroidal-Zustand, der ähnlich dem Leidenfrost'schen ist; zweitens ein Erglühen der Gashülle unter gleichzeitigem Abreissen kleiner leuchtender Metallteilchen der Elektrode. Die erste Art zeigt sich am deutlichsten an der Anode, die zweite tritt nur an der Kathode auf.

Weiterhin beziehen sich auf dies Phänomen die kurz aufeinanderfolgenden ausführlichen Arbeiten von M. F. Richarz, [2]) M. C. Fromme, [3]) K. R. Koch u. A. Wüllner [4]) über die Polarisation an kleinen Platin-Elektroden. Die letztgenannten Verfasser haben die plötzliche Abnahme der Stromintensität, die bei Eintritt des Phänomens durch das rapide Wachsen der Polarisation bedingt ist, „mit Strom-Umschlag" bezeichnet; der schwache bleibende Strom, der „Reststrom" hält sich constant, sodass bei wachsender E-M-K. nur die Polarisation gesteigert wird.

Die besonders an der Kathode intensive Umsetzung der elektrischen Spannungs- in Wärme-Energie ist zuerst durch P. Hoho und Lagrange [5]) zur practischen Verwertung vorgeschlagen und benutzt worden. Gleichzeitig haben sie die verschiedenen Relationen zwischen dem Potential-Gefälle und den Verdünnungsgraden des Elektrolyten, sowie zwischen Intensität und Kathoden-Oberfläche ermittelt und gefunden, dass bei der ersten die geometrische Form und die Natur

---

[1]) Slouguinoff Carls Repert. Bd. 18, 1882. Fortschr. d. Phys. 1883.
[2]) Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. 39, pp. 67 u. 201.
[3]) Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. 39, p. 187.
[4]) Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. 45 pp. 473 u. 759.
[5]) Bull. de l'acad. Belg. XXII, XXIV, XXV 1891—1893.

der Elektrode unabhängig veränderlich ist, während sie bei den letzten von grossem Einfluss ist.

Im Anschluss an die nach dieser Richtung hin sehr eingehenden und erschöpfenden Arbeiten der vorgenannten Verfasser sollen sich die nachfolgenden Untersuchungen in Sonderheit auf diejenigen Teile des Phänomens erstrecken, die bisher nur in geringem Maasse der Beobachtung desselben gedient haben, nämlich auf die Bestimmung der Strom-Intermittenzen und auf die Spectralanalyse der leuchtenden Gashülle.

Die Einrichtung der Zersetzungs-Zelle.

Der Zersetzungsapparat, der sich im Verlauf der Versuche gut bewährte, war in folgender Weise zusammengestellt:

Als Zelle diente ein grösseres Akkumulator-Gefäss von ca. 1,3 Liter Inhalt. Dasselbe wurde durch einen mit tiefer Randnute und Dichtungsring versehenen starken Eichen-Deckel dicht verschlossen. Durch die Bohrungen des Letzteren führte zunächst eine spiralförmig gewundene Kühlschlange aus dünnem Glas, die mit der Wasserleitung in Verbindung stand und zur leichteren Regulierung der Temperatur des Elektrolyten diente. Um den schädlichen Einfluss der Gase und Dämpfe fernzuhalten, wurden diese durch ein Glasrohr sofort abgezogen, welches einerseits in eine Oeffnung des Deckels einmündete, andererseits an eine Vacuumpumpe angeschlossen war.

Als Anode wurde für die spectralanalytischen Versuche ein 70 cm langer Platindraht von 1 mm Durchmesser verwendet, der bei der ganzen Dauer dieser Beobachtung nicht geändert wurde. Der spiralförmig gewundene Draht wurde in U-Form durch den Elektrolyt gezogen und seine beiden Enden mit der Zuleitung verbunden.

Schwieriger war es, die kleine Kathode zweckmässig einzurichten. Slouguinoff[1]) hatte dieselbe von oben in die

[1]) Carls Repert. Bd. 18, 1882.

Flüssigkeit eingetaucht und durch eine Schrauben-Vorrichtung verstellbar gemacht. Bei einer solchen Anordnung gerät jedoch infolge der heftigen Gas- und Wärme-Entwickelung die Oberfläche zu stark in Wallung, und das Phänomen wird gestört. Daher hatte zuerst Quet[1]) und späterhin Hoho und Lagrange[2]) eine isolierende Hülle angewandt, durch welche das Phänomen tiefer in den Elektrolyt verlegt werden konnte.

Wenn sich aber diese Hülle oberhalb des Elektrodenendes befindet, so hält sie der intensiven Wärme der glühenden und brennenden Gase nicht lange stand. Deshalb war in diesen Versuchen das Ende der in die Zelle eingeführten Isolationsröhre t-förmig heraufgebogen. Eine Einkittung oder Einschmelzung der Elektrode in die Röhrenmündung bewährte sich nicht, da einerseits eine solche Verbindung in der unmittelbaren Nähe des Phänomens schnell zerstört wurde, und da andererseits hierdurch ein Verlängern oder Verkürzen des Drahtendes ausgeschlossen blieb.

Um diese Nachteile zu vermeiden und gleichzeitig für die spectroskopische Beobachtung eine recht lange Dauer der Lichtemission selbst bei schneller Abnützung des Kathoden-Materials zu ermöglichen, wurde ein 3 bis 4 cm langes Drahtstück von 4 mm Durchmesser in das hinaufgebogene Ende der Röhre eingeführt und mit dem durchgelegten Zuleitungsdrahte derart verbunden, dass ein Teil noch aus der Röhre herausragte, ohne dabei den Rand des Glases zu berühren, der überdies noch trichterförmig ausgebogen war. So blieb selbst beim Erglühen und Schmelzen des Drahtes die Glashülle unversehrt, und die active Elektrode konnte durch Hin- und Herschieben des Zuleitungsdrahtes in der Röhre je nach Belieben grösser oder kleiner gestellt werden, ohne das ein Herausheben derselben oder ein Unterbrechen des Phänomens nötig gewesen wäre. Da die Flüssigkeit innerhalb der Röhre stagniert, und deshalb durch den Zu-

---

[1]) „Sur diverses phénomènes électriques" C.-R. Bd. 36, p. 1012, 1853.
[2]) Bull. de l'académie roy. de Belg. XXII 1891.

leitungsdraht nur eine minimale Elektrolyse veranlasst wird so bleibt dieselbe hauptsächlich auf das freie Ende der Elektrode beschränkt. Ausserdem trägt der von dem Glasrohr umgebene Teil des Elektrolyten wesentlich zur schnellen Abkühlung des erhitzten Kathodendrahtes bei, wodurch ein Erglühen oder Schmelzen derselben sehr erschwert ist.

Eine Auswechslung des Elektrodenmaterials liess sich bei dieser Anordnung im Bedarfsfalle mit Leichtigkeit vornehmen.

Versuche über die Strom-Intermittenzen des Phänomens.

In seiner Abhandlung: Sur les phénomènes lumineux accompagnants l'électrolyse [1]) hatte schon Slouguinoff unter Anwendung des rotierenden Spiegels und des Telephons die schnelle Aufeinanderfolge der Stromunterbrechungen während der Dauer der Lichtemission nachgewiesen und das Entstehen der leuchtenden Hülle der grossen Zahl der raschen Entladungen zugeschrieben.

Diese Intermittenzen werden dadurch hervorgerufen, dass sich bei der grossen Stromdichte die kleine Elektrode äusserst rasch mit Glasbläschen bedeckt, wobei sowohl durch den grossen Widerstand als auch durch den gesteigerten Polarisationsstrom der Hauptstrom momentan unterbrochen wird.

Diese Vorgänge sind neuerdings durch Herrn A. Wehnelt [2]) zur Konstruktion eines „elektrolytischen Unterbrechers“ praktisch verwertet worden. Bei dem genannten Apparat befindet sich die kleine in Glas eingeschmolzene Anode aus Platin einer grossen Kathode aus beliebigen Metall gegenüber. Der Elektrolyt besteht aus verdünnter Schwefelsäure.

Die hier beobachteten Unterbrechungserscheinungen verhalten sich im Ganzen analog zu den im Folgenden wieder-

---

1) Journ. de Phys. 597II p. 465.

2) Elektrotechn. Zeitschr. Berlin 1899, Heft 4.

gegebenen[1]), wenn sie auch in einigen Einzelheiten von einander abweichen.

Die im obigen beschriebene Anordnung der von einer weiteren Isolationsröhre umgebenen kleinen Elektrode musste für diesen Fall modifiziert werden, da sie auch ausserhalb des Phänomens einen Stromschluss zuliess. Hierbei ging ich von der Absicht aus, eine Spitzenwirkung an der Elektrode möglichst zu vermeiden, da dort die Gasentwicklung viel heftiger ist, und die Hülle an diesem Teil der Oberfläche ungleich schneller zu leuchten beginnt.

Am einfachsten ist es deshalb, den kleinen Elektrodendraht (Platin) mit beiden Enden in Glasröhren einzuschmelzen[2]). Jedoch zog ich folgende Einrichtung vor.

Ein kleiner Platindraht von ca. 3 mm Durchmesser wurde in Nagelkopfform aufgeklopft und rund abgedreht, sodann in das kugelartig aufgeblasene Ende der b-förmigen Isolationsröhre derart eingeschmolzen, dass die Fläche nach oben gerichtet war; während das andere Ende des Platinstückes durch die Röhre hindurch mit dem Zuleitungsdraht verbunden wurde. Ueber dieser kleinen glattabgeschliffenen Elektrode von 6,2 mm Durchmesser wurde in geringem Abstande ein rundes Platinblech von ca. 6 cm Durchmesser in horizontaler Lage angebracht.

Im Uebrigen blieb die Einrichtung der Zelle dieselbe, wie oben angegeben. Der Elektrolyt bestand aus einer gut leitenden Flüssigkeit, zumeist verdünnter Schwefelsäure. Den Stromkreis bildete die Lichtleitung (Gleichstrom von 110 Volt); der Zelle wurden verstellbare Widerstände und ein gutes Ampèremeter vorgeschaltet.

Wenn jetzt die kleine Elektrode zur Anode gemacht wurde, so kündigte sich bei einer gewissen Stromstärke der Beginn der Intermittenzen durch einen sehr tiefen, weithin vernehmlichen Ton an.

---

[1]) Die citierte Abhandlung erhielt ich erst nach Beendigung meiner Versuche.

[2]) Vergl. Seite 13.

Bei fortgesetzter Ausschaltung des Widerstandes stieg die Tonhöhe mit wachsender Anzahl der Ampères, wie aus folgender Beobachtung erhellt:

No.	Amp.	Δ	Ton-Interwall	Zahl der Schwingungen	Σ
I	9.2—12.8	3.6	$fa_2 - fa_3$	172.6—345.3	172.7
II	10.8—16.4	5.6	$re_3 - re_4$	290.3—580.7	290.4
III	11.6—18.0	6.4	$fa_3 - fa_4$	345.3—690.5	345.2

Die einzelnen Ton-Intervalle wurden unter Vergleich mit Stimmgabeln geschätzt[1]). Die Bestimmung konnte nicht genauer ausfallen, da infolge der starken Erhitzung die Tonhöhe innerhalb kleiner Grenzen schwankt. Mit Rücksicht auf diese Ungenauigkeiten in der Messung lässt sich doch eine Uebereinstimmung zwischen den Quotienten aus den Ampère- und Schwingungs-Differenzen einigermassen erkennen:

$$\frac{\Delta_I}{\Delta_{II}} \simeq \frac{\Sigma_I}{\Sigma_{II}} \quad \text{oder} \quad 0.64 \simeq 0.60$$

$$\frac{\Delta_{II}}{\Delta_{III}} \simeq \frac{\Sigma_{II}}{\Sigma_{III}} \quad \text{oder} \quad 0.87 \simeq 0.84$$

$$\frac{\Delta_I}{\Delta_{III}} \simeq \frac{\Sigma_I}{\Sigma_{III}} \quad \text{oder} \quad 0.56 \simeq 0.50$$

Besonders hervorzuheben ist hierbei, dass diese an der Anode auftretenden Intermittenzen von keiner Lichterscheinung begleitet sind, während dieselbe bei dem Wehnelt'schen Apparat gleichzeitig mit den Unterbrechungen beginnt.

Erst dann, als durch Ausschaltung des ganzen Vorschalt-Widerstandes, der höchste Ton erreicht war, der bei der gegebenen Grösse der Anodenfläche und der vorhan-

[1]) Hierbei wurde ich durch Herrn Nabel freundlichst unterstützt

denen Spannung sich überhaupt ermöglichen liess, also bei ca. 690 Unterbrechungen, bemerkte man ein schwaches Erglühen der aufsteigenden Gassäule.

Die Letztere hat anfänglich die Breite der Anodenfläche; bei Beginn des tiefsten Tones erleidet sie eine Drosselung, die bei steigendem Tone immer enger wird, bis sie schliesslich beim höchsten Ton etwa auf $^1/_4$ des Durchmessers der Platinfläche zusammengezogen ist. An dieser Stelle tritt dann erst das erwähnte schwache Leuchten ein. Hält man den höchsten Ton eine Zeit lang an, so zeigt sich bald in der Mitte der Platinplatte ein kleiner, mattierter Kreis, dessen Durchmesser dem der gedrosselten Gassäule entspricht.

Ich bin der Ansicht, dass bei dem solchergestalt eingerichteten Apparat die Unterbrechungen noch vollkommner sind, als bei dem des Herrn Wehnelt. Bei dem letzteren Instrument spricht das gleichzeitig mit den Intermittenzen auftretende Leuchten der Gashülle dafür, dass noch Entladungen, wenn auch in geringstem Maasse, stattfinden müssen.

Bei der beschriebenen Anordnung jedoch unterbleibt das Phänomen, während die Vollständigkeit der einzelnen Strom-Unterbrechungen aus einzelnen Anzeichen deutlich hervorgeht. Zunächst weist schon die Entstehung der erstaunlich lauten Töne darauf hin, die denen einer Sirene ähneln. Weiterhin wurde beobachtet, dass sämmtliche an dieselbe Zweigleitung des Strassenkabels angeschlossenen Bogenlampen in gleicher Weise und fast ebenso laut zu singen begannen, sobald der Unterbrecher in Thätigkeit war.

Die jedesmal erforderliche Anzahl der Intermittenzen wird am schnellsten durch Hinzufügen von Säure zum Elektrolyten erreicht, ein Verfahren, das wesentlich einfacher ist als das Verkürzen oder Neu-Einschmelzen grösserer Elektroden.

Bei der in diesen Versuchen verwendeten Anode begannen die Intermittenzen bereits, wenn der Elektrolyt 1,5 Procent Schwefelsäure enthielt. Die Stromstärke der

eingeschalteten Lichtleitung von 110 Volt Spannung betrug hierbei 5,2 Ampères, so dass die Stromdichte 0,17 A^{mm^2} war. Wurde die kleine Elektrode als Kathode gebraucht, so waren ebenfalls starke Töne vernehmbar, doch trat hier sehr frühzeitig das Erglühen des gesammten, die Platinfläche bedeckenden Wasserstoffes ein, so dass der Draht zu schnell erhitzt wurde und ein längeres Arbeiten nicht möglich war.

Weiterhin wurde auch die oben[1]) angedeutete einfachere Einrichtung der kleineren Elektrode in Versuch genommen, bei welcher ein kleiner dicker Platindraht an beiden Enden in Glasröhren eingeschmolzen wurde, so dass nur ein sehr kleines Stück freiblieb.

Ebenfalls zeigte sich hier die grosse Zahl der Intermittenzen, ohne dass das Leucht-Phänomen auftrat.

Die Einschaltung des elektrolytischen Unterbrechers in die Primär-Spule des Ruhmkorff ergab, dass bei beiden hier beschriebenen Anordnungen des Apparates, in denen die Intermittenzen ohne Phänomen erfolgen, die Reihe der Entladungen regelmässiger auftritt, als bei den vom Phänomen begleiteten Intermittenzen.

Zum Schlusse sei noch erwähnt, dass der Unterbrecher auch mit Wechselstrom beschickt wurde. Es entstand ein starker, tiefer Ton, der ohne Unterschied der veränderten Spannung der gleiche blieb und anscheinend der Schwingungs-Anzahl des Wechselstromes entsprach.

---

[1]) Vergl. Seite 10.

Das Spectrum des Phänomens.

Die Beobachtung der Lichtemission an einer Platin-Kathode vermittels der Spectralanalyse wurde zuerst von R. Colley[1]) im Jahre 1880 vorgenommen. Er nennt ausser den beiden Wasserstofflinien $H\alpha$ und $H\beta$ noch 8 andere besonders helle und identifiziert 5 derselben mit dem von Lecoq de Boisbaudran gemessenen Spectrum des Platins. Dass das Metall der Elektrode in der Glüherscheinung zur Verbrennung gelangen müsse, hatte man schon bei früheren Versuchen vorausgesetzt, da man leicht wahrnahm, dass sich die Farbe der Lichthülle je nach Wahl des Kathoden-Materials änderte, und dass sich das Letztere bei längerer Dauer des Phänomens stark abnutzte.

Diese erste spectroskopische Messung, welche Colley mit einem Prismenapparat ausführte, mag vielleicht späterhin des öfteren mit gleichem oder ähnlichem Resultate wiederholt sein, von einer genaueren Messung des Spectrums ist jedoch bisher nichts bekannt.

Der Ausführung einer solchen stellen sich verschiedene Schwierigkeiten entgegen. Allerdings kann man bei Verwendung eines starken Stromes ca. 30 Linien in einem guten Prismenapparate noch deutlich wahrnehmen, doch ist ein genaues Ablesen derselben nicht möglich, da die Spaltöffnung infolge der grossen Lichtschwäche des Phänomens

[1]) M. R. Colley: „Sur l'illumination des électrodes. Journal de physique IX 1880.

nicht hinreichend eng gestellt werden kann, und bei der hierdurch veranlassten Verbreiterung ein Zusammenfallen benachbarter Linien nicht zu vermeiden ist.

Dann auch würden sich — abgesehen von diesen Missständen — die im Prismen-Apparat gemessenen Linien nicht zur sicheren Identifizierung eignen können, da sich ja hier die Wellenlängen nur auf einige Angström-Einheiten genau berechnen lassen.

Eine Verwendung von einer grösseren Anzahl Prismen zur Erzielung stärkerer Dispersion ist aber aus bereits erwähntem Grunde der Lichtschwäche des Phänomens nicht möglich, und führte selbst bei Anbringung eines Condensators zu keinem Resultate.

Da es mir nicht unwichtig erschien, zu erfahren, in wie weit die Bestandteile der Elektrode und speciell auch des Elektrolyten an der Lichtemission beteiligt sind, und wenn möglich auch die Art des Spectrums im Vergleich zu dem des Funkens oder Bogens festzustellen, versuchte ich die Messung mit einem Rowlandschen Gitter auszuführen.

Die Aufstellung des Gitter-Spectroskops geschah mit Benützung eines Steinheilschen Vier-Prismenapparates, in folgender Weise:

Nach Entfernung der Prismen wurde auf der 1 cm starken gusseisernen Platte, die von einem sehr schweren und soliden Eisenstativ getragen wird, das Spaltrohr in solcher Weise unverrückbar festgeschraubt, dass die Verlängerung seiner Mittelaxe genau die Axe des in der Plattenmitte angebrachten Drehzapfens treffen musste.

Dieser Zapfen war mit seiner nach oben gerichteten, etwas konischen Verjüngung durch eine Mutterschraube fest in eine Messinghülse hineingezogen, die ihrerseits wieder die Achse eines radial auf der Platte beweglich kräftigen Messingarmes bildete. Auf Letzterem wurde das Fernrohr mit ebenfalls genau radial eingestellter Axe gut befestigt, so dass bei beliebiger Drehung des Messingarmes das Fernrohr stets auf die Mittelaxe der Platte gerichtet blieb. Die feinere Drehung des Messingarmes geschieht vermittels

einer langen, feingängigen Stellschraube. Das untere Ende des Drehzapfens trägt den Planspiegel, der gleichzeitig mit dem unterhalb der Platte angebrachten Fernrohre zur Ablesung der 3 m 71 cm entfernten Scala dient. Vor das Collimatorrohr wurde noch zur Verstärkung des einfallenden Lichtes ein Quarz-Condensator mit bieconvexer und Cylinder-Linse aufgestellt.

Das Rowlandsche Plan-Gitter[1]) wurde vermittels eines Messingrähmchens auf einer dreieckigen von drei Stellschrauben getragenen Messingplatte befestigt und derart montiert, dass die Mitte seiner gefurchten Fläche genau die verlängerte Axe des Drehzapfens der Platte enthielt.

Dabei musste von einer senkrechten Incidenz des Spaltbildes abgesehen werden, einerseits, um grössere Dispersion zu erzielen, andererseits, weil das Beobachtungsfernrohr dem Collimatorrohre nicht hinreichend genähert werden konnte.

Deshalb wurde das Gitter so gedreht, dass bei erreichtem Minimum dieses Winkels noch das äusserste Violett des Spectrums II. Ordnung bis zu $\lambda = 4000$ sichtbar war. Dieses Spectrum II. Ordnung zeigte sich auf der einen Seite des Gitters mindestens ebenso lichtstark, wie das der I., welchem es daher wegen seiner grösseren Dispersion vorgezogen wurde.

Infolge der grossen Anzahl der Gitterstriche [14438 auf 1 engl. Zoll], der fünffachen Vergrösserung des Beobachtungs-Fernrohres und des 3,71 m grossen Verticalabstandes des Planspiegels von der Meter-Scala wurden bei der Messung des Spectrums von $\lambda = 6563$ bis 4005 AE. ca. 272 Scalenteile (centim.) abgelesen, so dass bei Verwendung derselben Scala 2 mal der Spiegel von neuem auf diese eingestellt werden musste.

Die Aichung des Apparates geschah mit Hilfe des Eisen-

---

[1]) Dieses wurde mir durch Herrn Professor Hofrath Boltzmann aus der Sammlung des phys. Instituts freundlichst zur Verfügung gestellt.

Bogens auf Grund der Messungen von Kayser und Runge[1]). Im roten Teile bei $\lambda = 6500$ A.E. entsprach der Differenz von 1 A.E. 1,27 mm im Violett bei $\lambda = 4000$ A.E. nur 0,94 mm der Scala. Da sich bei Ablesung der Scala 0,1 mm mit Leichtigkeit abschätzen liess, betrug somit die erzielte Genauigkeit bei den grösseren Wellenlängen 0.1 A.E. und nahm dann auf 0,2 A.E. ab.

Bei weniger scharfen Linien erweiterte sich die Fehlergrenze bis zu 0,4 A.E. Da sich diese Ungenauigkeit schon bei wiederholter Ablesung einer und derselben Linie einstellte, erschien ein grösserer Abstand der Scala nutzlos.

Bei der Aichung wurde die zu je 20—30 A.E. gehörige Scalen-Differenz ermittelt und daraus der Factor $\frac{s - s_1}{\lambda - \lambda_1}$ gebildet. Die bereits erwähnte Abnahme von 1,27 mm im Roth bis zu 0,94 mm im Violett für 1 A.E. verhielt sich im Ganzen analog zu derjenigen der Dispersion, sie konnte jedoch infolge der Streckung und der dreimaligen Anwendung derselben Scala keine völlig gleichmässige sein.

Der bei der obigen Aufstellung des Gitters erzielte Incidenz-Winkel liess sich nach der Formel

$$\lambda = \frac{e}{m} [\sin (i + \delta) - \sin i]$$

leicht berechnen. Zwei bestimmte Werte, λ_1 und λ_2 wurden herangezogen und die drei unbekannten Grössen i, δ_1, δ_2 unter zweimaliger Anwendung jener Gleichung und der Beziehung $\delta_2 - \delta_1 = \alpha$ ermittelt, da sich der Winkel α aus der Ablesung der Scala ergab. Dabei kam folgende Umformung zustatten:

$$\frac{k_2 - k_1}{2 \sin \frac{\alpha}{2}} = \cos \left(y - \frac{\alpha}{2} \right)$$

$$\text{wo } k_1 = \frac{\lambda_1 m}{e}, \; k_2 = \frac{\lambda_2 m}{e} \text{ und } y = i + \delta_2.$$

[1]) H. Kayser u. C. Runge: Die Spectren der Elemente, Abh. d. preuss. Akad. d. Wissensch. Berlin 1888.

In dieser Weise wurde der Incidenzwinkel auf 19° 30′ berechnet.

Die Einrichtung der Zersetzungs-Zelle blieb die nämliche, wie sie im Vorigen beschrieben ist. Der hindurch geleitete Kühlungsstrom bewährte sich selbst bei mehrstündiger Messung in ausreichender Weise; die allzu starke Erhitzung des Elektrolyten und das hierdurch erleichterte Erglühen der kleinen Elektrode blieb völlig vermieden.

Colley[1]) hatte zu diesem Zwecke eine Platinröhre mit beiden Enden in Glasröhren eingekittet und einen Kühlungsstrom hindurchgeleitet. Die Röhre tauchte nur wenige Millimeter — der geringen Volt-Spannung entsprechend — in die Flüssigkeit.

Diese Anordnung bietet jedoch für eine spectroskopische Beobachtung manchen Nachteil. Zunächst wirkt die Berührung der Flüssigkeitsoberfläche mit der kleineren Elektrode aus den bereits früher erwähnten Gründen äusserst störend; würde man jedoch, um das zu vermeiden, die Platinröhre tiefer eintauchen, sodass sich die obere Glasröhre ebenfalls in der Flüssigkeit befindet, so würden die aufsteigenden glühenden Gase das Ende jener Röhre schnell zerstören, wobei gleichzeitig Teile des angewandten Kittes ins Glühen gerathen und so das Spectrum des Phänomens stören würden. Da ausserdem eine Erneuerung der Kathode wegen ihrer schnellen Abnützung häufig nöthig ist, so ist die Benützung einer derartigen Vorrichtung nebenbei ziemlich umständlich und zeitraubend.

Obwohl die Einrichtung der bei dieser Messung verwandten Kathodenröhre solche Nachtheile nicht aufwies und es möglich machte, das Helligkeits-Maximum des emittierten Lichtes leicht herzustellen, zeigte sich doch das Spectrum des Phänomens in allen Versuchs-Fällen von ziemlicher Lichtschwäche, da der Lichtverlust wegen des Gitters und der fünffachen Vergrösserung des Beobachtungs-Fernrohres nicht unbedeutend war.

---

[1]) cf. Seite 14, Note 1.

Als auch die Aufstellung des Condensators nicht hinreichende Helligkeit gewährte, konnte diese nur mehr durch weiteres Oeffnen des Collimatorrohres erreicht werden. Der Spalt liess sich einseitig verstellen, wobei die Linien ebenfalls nur nach der einen, in diesem Falle nur nach der rothen Seite des Spectrums verbreitert wurden.

Deshalb wurde stets auf die nach Violett gerichtete Kante eingestellt und die Genauigkeit des Gesammt-Resultates litt daher nur insofern, als durch diese etwa 1 A.E. breiten Linien andere, nach oben dicht angrenzende verdeckt wurden. Aber abgesehen von diesen wenigen, konnte so die Messung auf alle Linien ausgedehnt werden, die bezüglich ihrer Intensität bei der Identificierung überhaupt in Betracht kamen.

Die Beobachtung des Spectrums geschah im völlig verdunkelten Zimmer, gewöhnlich — zur Vermeidung grösserer Erschütterungen — des Nachts. Die Scala wurde nur während der Ablesung elektrisch beleuchtet.

Am besten liess sich mit Hilfe der solchergestalt vorgenommenen subjectiven Beobachtungsmethode die Messung des Kathodenlichtes in den Elektrolyten der Schwefelsäure und Salzsäure bei einer Verdünnung von ca. 10 Procent durchführen. Das Kathodenlicht war hier bedeutend heller als bei allen weiterhin in Versuch genommenen Lösungen.

Jedoch selbst bei diesem Licht war es nicht möglich, eine Linie noch oberhalb der D-Linien des Natriums zu messen, obwohl in dem Spectrum des Prismas noch mehrere, insbesondere die rote Wasserstofflinie, deutlich sichtbar sind. Andererseits hat die Ausmessung der in den roten Teil entfallenden Wellenlängen weniger Wert, da die zur Identifizierung herangezogenen Tabellen nur zum geringen Teile genaue Daten aus jener Gegend des Spectrums enthalten.

Indem ich nun zu den Tabellen der Wellenlängen übergehe, bemerke ich noch, dass infolge der erwähnten Verbreiterung der Linien nach Rot hin bei Beurteilung der Schärfe natürlich nur die nach Violett gelegene Kante maassgebend sein konnte.

Diejenigen Linien, welche sich besonders intensiv von dem zum Teil schwach erhellten Untergrunde abheben, sind mit „stark“ und „ziemlich stark“ vermerkt. Dort, wo die Linie die gewöhnliche Breite einer A.E. überschreitet, ist sie „breit“ oder „sehr breit“ genannt.

Die angegebenen Wellenlängen bilden das Mittel aus drei Ablesungen, die je nach der Schärfe der Linien untereinander zumeist um 0,2 bis 0,4 A.E. variierten, und nur selten bei sehr unscharfen Linien war die Differenz grösser.

Zur Identifizierung des Spectrums wurden benutzt die jüngsten Wellenlängen-Tabellen von H. Kayser[1]); H. Kayser und C. Runge[2]), von Rowland[3]), von Eder und Valenta[4]), ferner von B. Hasselberg[5]).

Der erste Teil (A) der nachfolgenden Messungen ist an einer Kathode von möglichst reinem Platin, der zweite (B) an einer solchen von Kupfer ausgeführt; die Platin-Anode blieb in beiden Teilen unverändert.

---

[1]) H. Kayser: „Ueber die Bogenspectren der Elemente der Platingruppe,“ Abhandl. d. Berliner Akad. 1897.

[2]) H. Kayser u. C. Runge: „Ueber die Spectren der Elemente,“ Abhandl. d. Berl. Akad. 1888—1893.

[3]) Watts: Index of Spectra.

[4]) Eder u. Valenta: Funkenspectra, Wiener Akad. 1898.

[5]) B. Hasselberg: „Untersuchungen über das zweite Spectrum des Wasserstoffs,“ Acad. Imp. St. Petersburg 1883.

A. Die Lichthülle an der Platin-Kathode.

I. Electrolyt: Schwefelsäure [10 Proc.]

λ (Phänom.)	Intensität	λ (verglichen)	J[1]	Δ	Bemerkungen.
4163.1	zieml.stark, unscharf	Pt: 4164.7	4	−1.6	
		S: 4162.9	10	+0.2	
4189.3	zieml. stark, breit	S: 4189.9	5	−0.6	
		Pt: 4192.6	4	−3.3	?
		O: 4190.0	[5]	−0.7	Ames: O = 4190.0; J = 7
4201.5	stark, unscharf	Pt: 4201.4	2	+0.1	
4213.2	mittelmässig	H_2[2]: 4212.7	[5]	+0.5	Ames: H[3]) = 4212.7; J = 7
		Ag: 4212.1	(2)	+1.1	
4226.8	zieml.stark, unscharf	H_2: 4227.4	[1]	−0.6	
		Fe: 4226.1	(4)	+0.7	?
		4226.5	(4)	+0.3	?
4263.4	sehr unscharf, breit	Pt: 4263.7	2	−0.3	
4273.5	sehr unscharf, breit	Pt: 4274.0	2	−0.5	
4287.9	sehr unscharf	Pt: 4288.2	4	−0.3	
4302.5	mittelmässig	O: 4303.4	1	−0.9	?
4308.6	mittelmässig	Fe: 4308.0	(1)	+0.6	?
4326.7	ziemlich stark	Pt: 4327.2	4	−0.5	
		O: 4327.3	3	−0.6	
4335.7	mittelmässig	Pt: 4334.8	2	+0.9	?
4343.2	sehr unscharf, breit	Pt: 4343.9	0	−0.7	Pt allein?
		H: 4340.7	*	+2.5	? * G. Linie

[1]) Die ungeklammerten Zahlen geben die Intensitätsschätzungen nach der Rowland'schen Skala an, die Zahlen in eckiger Paranthese steigen, in runder fallen von 1 bis 6.

[2]) H_2 = zweites Wasserstoff - Spectrum, occulariter gemessen von B. Hasselberg-Petersburg 1884. Die Wellenlängen sind auf die Rowland'sche Maasseinheit reduziert.

[3]) H in der Vacuumröhre gemessen von Ames; Watts, Index of Spectra, App. B.-G.

λ (Phänom.)	Intensität	λ (verglichen)	J	Δ	Bemerkungen
4358.3	mittelmässig	Pt: 4358.5	2	+0.3	
4365.6	sehr unscharf	Pt: 4364.6	4	+1.0	
		S: 4364.9	4	+0.7	
		O: 4367.0	6	−1.4	?
4375.2	unscharf	Fe: 4376.0	(2)	−0.8	
4391.8	ziemlich stark	Pt: 4392.0	4	−0.2	
		S: 4392.0	2	−0.2	
4411.1	zieml. stark, breit	Pt: 4411.6	3	−0.5	
		H_2: 4412.3	[5]	−1.2	Ames: H = 4412.3; J = 5
4429.9	sehr stark	Fe: 4430.7	(2)	−0.8	?
4437.8	ziemlich stark	Pt: 4437.5	4	+0.3	
4442.7	ziemlich stark	Pt: 4442.7	6	0.0	
4459.1	unscharf	H_2: 4459.3	[1]	−0.2	
		H_2: 4461.6	[5]	−1.5	
		Fe: 4459.2	(2)	−0.1	
4473.9	unscharf, breit	Pt: 4473.6	3	+0.3	
		H_2: 4474.5	[3]	−0.6	
4484.9	breit, zieml. stark	Pt: 4484.9	5	0.0	
4493.5	mittelmässig	Pt: 4493.4	3	+0.1	
		H_2: 4493.6	[1]	−0.1	
4498.7	ziemlich stark	Pt: 4498.9	6	−0.2	
		H_2: 4498.3	[1]	+0.4	Ames: H = 4498.8; J = 4
4510.6	mittelmässig	Pt: 4511.4	3	−0.8	
4521.2	zieml. stark, breit	Pt: 4521.1	5	+0.1	
		Pt: 4523.2	5	−2.0	
		H_2: 4521.2	[1]	0.0	
		O: 4520.5	[5]	−0.7	
4548.3	mittelmässig	Pt: 4548.1	3	+0.2	
		S: 4549.7	3	−1.4	
		H_2: 4547.9	[1]	+0.4	

λ (Phänom.)	Intensität	λ (verglichen)	J[1])	Δ	Bemerkungen.
4552.7	zieml. stark, breit	Pt: 4552.6	5	+0.1	
		Pt: 4554.7	4	−2.0	
		S: 4552.6	5	+0.1	
4561.2	mittelmässig	Pt: 4560.2	4	+1.0	
		H_2: 4562.2	[2]	−1.0	
4580.3	unscharf	Pt: 4580.7	2	−0.4	
		Pt: 4580.8		−0.5	
		H_2: 4580.2	[4]	+0.1	Ames: H = 4580.1; J = 4
4640.6	ziemlich stark	Pt: 4640.0	4	+0.6	
		O: 4641.9	9	−1.3	?
4650.8	mittelmässig	Pt: 4650.2	1	+0.6	
		S: 4650.4	1	+0.4	
		Cu: 4651.3	(2)	−0.5	
		O: 4651.0	4	−0.2	
4657.7	ziemlich stark	Pt: 4658.1	5	−0.4	
		S: 4656.9	3	+0.8	
4684.5	unscharf	Pt: 4684.3	4	+0.2	
		H_2: 4684.0	[3]	+0.5	Ames: H = 4684.0; J = 5
4737.8	ziemlich stark	Pt: 4737.7	2	+0.1	
4748.2	mittelmässig				
4768.6	unscharf				
4772.6	unscharf	Pt: 4772.5	1	+0.1	
		H_2: 4773.9	[1]	−1.3	
4832.0	mittelmässig	Pt: 4831.4	0	+0.6	
4853.7	ziemlich stark	Pt: 4854.1	4	−0.4	
4861.9	zieml. stark, breit	H_1: 4861.5	*)	+0.4	*) = F-Linie
		Pt: 4862.6	0	−0.7	
4879.3	ziemlich stark	Pt: 4879.7	4	−0.4	
4933.6	ziemlich stark	H_2: 4934.4	[5]	−0.8	
4941.5	mittelmässig				
4980.8	mittelmässig	Pt: 4980.5	1	+0.3	
		H_2: 4980.5	[3]	+0.3	

λ (Phänom.)	Intensität	λ (verglichen)	J	Δ	Bemerkungen
4988.3	mittelmässig	H_2: 4989.5	[2]	−1.2	
4997.7	mittelmässig	Pt: 4998.1	2	−0.4	
		H_2: 4996.8	[2]	+0.9	
5003.7	unscharf	Pt: 5002.8	2	+0.9	
		H_2: 5003.5	[4]	+0.2	
5033.8	mittelmässig	Pt: 5033.7	4	+0.1	
		S: 5032.7	8	+1.1	?
5039.7	unscharf	Pt: 5038.7	0	+1.0	?
		H_2: 5039.7	[3]	0	
5044.1	mittelmässig	Pt: 5044.2	4	−0.1	
		5044.6	6	−0.5	
5053.8	unscharf, breit	H_2: 5055.0	[5]	−1.2	Ames: H = 5055.2
5058.8	ziemlich stark	Pt: 5059.7	5	−0.9	bei Colley: 505.4$\mu\mu$
5068.2	mittelmässig	H_2: 5068.3	[4]	−0.1	
		Fe: 5068.9	(2)	−0.7	?
5096.7	mittelmässig	H_2: 5096.4	[1]	+0.3	
		Pt: 5096.0	0	+0.7	?
5104.7	zieml. stark, breit	H_2: 5103.6	[3]	+1.1	
		Cu: 5105.8	(2)	−1.1	bei Colley = 510.2$\mu\mu$ (n. identificiert)
		S: 5103.5	4	+1.2	
5119.5	unscharf	Pt: 5118.6	1	+0.9	
5130.9	unscharf				
5152.7	ziemlich stark	Cu: 5153.3	(2)	−0.6	Cu allein? bei Colley = 515.4$\mu\mu$ (n. identificiert)
5169.6	unscharf	H_2: 5169.0	[1]	+0.6	
5194.5	mittelmässig, breit	Pt: 5194.1	1	+0.4	Pt allein?
		H_2: 5196.9	[4]	−2.4	?
5201.1	unscharf	H_2: 5199.9	[2]	+1.2	
		S: 5201.1	6	0.0	
5209.6	unscharf	Pt: 5208.8	0	+0.8	
		Ag: 5209.1	(1)	+0.5	Pt allein?

λ (Phänom.)	Intensität	λ (verglichen)	J	Δ	Bemerkungen
5217.7	ziemlich stark	Cu: 5218.5	(1)	−0.8	Cu allein?
5228.0	ziemlich stark	Pt: 5227.8	6	+0.2	Colley: 522.3 $\mu\mu$
5286.2	mittelmässig	Pt: 5286.3	0	−0.1	Pt allein?
5293.9	mittelmässig				
5300.3	ziemlich stark	Pt: 5301.2	6	−0.9	Colley: 530.6 $\mu\mu$
5309.2	mittelmässig	H_2: 5309.3	[2]	−0.1	
5320.2	unscharf, Zwischenraum bandenartig erhellt	S: 5320.9	8	−0.7	
		Pt: 5319.5	0	+0.7	
		H_2: 5320.5	[1]	−0.3	
5330.5	unscharf				
5369.4	ziemlich stark	Pt: 5369.2	4	+0.2	
5388.1	mittelmässig	Pt: 5388.1	2	0.0	
		H_2: 5388.5	[4]	−0.4	
5390.6	ziemlich stark	Pt: 5391.0	4	−0.4	Colley: 539.5 $\mu\mu$
5476.1	ziemlich stark	Pt: 5476.0	6	+0.1	Colley: 548.0 $\mu\mu$
5478.8	ziemlich stark	Pt: 5478.7	6	+0.1	
5514.6	mittelmässig	Pt: 5514.3	4	+0.3	
5521.9	unscharf	H_2: 5521.5	[1]	+0.4	H_2 allein?
5526.5	mittelmässig	Pt: 5526.1	4	+0.4	
		S: 5526.5	5	0.0	
		H_2: 5527.0	[2]	−0.5	
5536.4	unscharf, breit	H_2: 5537.4	[4]	−1.0	
		S: 5536.9	3	−0.5	
		Cu: 5536.1	4	+0.3	
5560.1	mittelmässig	Pt: 5760.2	2	−0.1	
5700.1	unscharf	H_2: 5700.4	[2]	−0.3	
		Pt: 5700.7	0	−0.6	
		Cu: 5700.4	(2)	−0.3	
5762.6	unscharf, breit	Pt: 5762.9	3	−0.3	
		H_2: 5762.9	[1]	−0.3	

λ (Phänom.)	Intensität	λ (verglichen)	J	Δ	Bemerkungen
5782.4	breit, unscharf	H_2: 5785.4	[4]	−3.0	
		Cu: 5782.3	(2)	+0.1	
5830.5	unscharf, breit bandenartig verbunden	H_2: 5831.5	[3]		
		H_2: 5833.3	[3]		
		H_2: 5836.4	[4]		
		Pt: 5840.4	5		
5845.2	ziemlich stark, unscharf	Pt: 5845.1	4	+0.1	
5861.4	mittelmässig	Pt: 5861.1	2	+0.3	
		H_2: 5862.0	[2]	−0.6	

Die vorstehende Tabelle lässt zunächst mit Bestimmtheit das Vorhandensein des Platin-Spectrums in der Lichthülle erkennen.

Fast alle Linien der Kayser'schen Messung, selbst solche mit geringer Intensität coincidieren unter verhältnissmässig kleinen Differenzen.

Schwieriger gestaltet sich die Identificierung der übrigen Linien. Da dieselben leicht von Verunreinigungen des Platins herrühren konnten, wurden sie mit den stärkeren Linien der bekannten Metall-Spectren verglichen. Hierbei liess sich jedoch nur Kupfer und Silber aus der Gegenwart ihrer grössten Intensitäten nachweisen. Bezüglich der Bestandtheile des Elektrolyten sprechen für die Gegenwart des Schwefels in der Lichthülle folgende Linien:

λ	J	S	J	Δ
4163.1	ziemlich stark	4162.9	10	+0.2
4189.3	ziemlich stark	4189.9	5	−0.6
4253.3	unscharf, breit	4253.8	10	−0.5
5320.2	unscharf	5320.9	8	−0.7
5536.4	unscharf	5536.9	3	−0.5

Hervorzuheben ist, dass in der späteren Messung, bei welcher Salzsäure als Elektrolyt dient, nur eine dieser Linien wiederkehrt. Ferner fällt ebenfalls nur eine derselben mit einer Platinlinie zusammen, deren Intensität jedoch von Kayser äusserst gering auf „0“ geschätzt ist, während die Intentensitäten der Schwefel-Linien zumal bei den 4 ersten sehr bedeutend sind.

Was die übrigen Linien betrifft, so ist zunächst die Identifizierung der blauen Wasserstofflinie (F-Linie) zu erwähnen, die bereits von Colley erkannt wurde.

Weniger sicher erscheint die Coincidenz der violetten Wasserstoff-Linie (G-Linie) $\lambda = 4340.7$ mit der allerdings sehr unscharfen und breiten Linie $\lambda = 4343.2$.

Hingegen ist die Uebereinstimmung einer Anzahl von Linien mit starken Intensitäten des zweiten Wasserstoff-Spectrums [1]) auffallend:

λ	J	H_2	J	Δ
4459.1	unscharf	4459.3 4461.6	[1] [5]	— 0.2
4933.6	ziemlich stark	4934.4	[5][2])	— 0.8
5003.7	unscharf	5003.5	[4]	+ 0.2
5039.7	unscharf	5039.7	[3]	0.0
5053.8	unscharf breit	5055.0	[5]	— 1.2
5068.2	mittelm.	5068.3	[4]	— 0.1
5169.6	unscharf	5169.0	[1]	+ 0.6
5309.2	mittelm.	5309.3	[2]	— 0.1
5388.1	mittelm.	5388.5	[4]	— 0.4

[1]) B. Hasselberg: Untersuchungen über das zweite W-Spectrum. Akad. Imp. St. Petersburg 1883; Rowland: Wasserstoff in Vacuumröhren, Watts „Index of Spectra“.

[2]) Die Intensitäten steigen von 1 bis 6.

Nur die Letzte von diesen Linien coincidiert noch mit einer des Platinspectrums von nur schwacher Intensität (J = 2).

Trotz der vielfachen Coincidenzen mit Linien des Schwefel- und zweiten Wasserstoff-Spectrums ist doch der sichere Nachweis der letzeren durch den Umstand erschwert, dass starke Intensitäten aus den genannten Spectren in dem der Lichthülle nicht beobachtet wurden.

Dennoch lassen sich verschiedene Gründe für das Vorhandensein beider Spectren in der Lichthülle anführen, auf die ich jedoch erst am Schlusse der Messungen eingehen kann.

In der obigen Tabelle konnten nicht indentifiziert werden: 4748,2 (mittelmässig), 5130.9 (unscharf), 5293.9 (mittelmässig).

II. Die Lichthülle an der Platin-Kathode in verd. Salzsäure [10 Proc.]

λ (Phänom.)	Intensität	λ (verglichen)	J	Δ	Bemerkungen
4117.0	sehr unscharf	Pt: 4118.8	5	−1.8	Pt ?
4165.7	sehr unscharf	Pt: 4164.7	4	+1.0	?
		H_2: 4165.3	[1½]	+0.4	
4193.4	sehr unscharf	Pt: 4192.6	4	+0.8	
4326.7	ziemlich stark	Pt: 4327.2	4	−0.5	
4336.1	unscharf	Cl: 4336.4	5	−0.3	
4358.8	unscharf	Pt: 4358.5	2	+0.3	
4365.8	unscharf	Pt: 4364.6	4	+1.2	?
		O: 4366.9	7	−1.1	
4391.7	breit, unscharf	H_2: 4391.0	[2]	+0.7	
		Pt: 4392.0	4	−0.3	
		Cl: 4391.1	½	+0.6	
4411.3	breit, unscharf	Pt: 4411.6	3	−0.3	
		H_2: 4412.3	[5]	−1.0	Ames: H[1] = 4412.3; J=5
4429.7	stark	Fe: 4430.7	(2)	−1.0	Fe allein?
4437.6	ziemlich stark	Pt: 4437.5	4	+0.1	
		Cl: 4438.7	3	−1.1	
4442.7	ziemlich stark	Pt: 4442.7	6	−0.0	
4458.7	sehr unscharf	H_2: 4459.3	[1]	−0.6	
		H_2: 4461.6	[5]	−2.9	
		Fe: 4459.2	(2)	−0.5	
4474.5	mittelmässig	H_2: 4474.5	[3]	0.0	
		Cl: 4475.5	3	−1.0	
4484.5	mittelmässig	Pt: 4484.9	5	−0.4	
4498.8	zieml. stark, breit	H_2: 4498.3	[1]	+0.5	
		Pt: 4498.9	6	−0.1	Ames: H = 4498.8; J = 4

[1]) H in der Vacuumröhre gemessen. Ames. Watts Index of Spectra. App. B.-G.

λ (Phänom.)	Intensität	λ (verglichen)	J	Δ	Bemerkungen
4512.0	sehr unscharf	Pt: 4411.4	3	−0.8	
4521.7	zieml. stark, breit	H_2: 4521.2	[1]	+0.5	
		Pt 4521.1	5	+0.6	
		Pt 4523.2	5	−1.4	
4549.0	mittelmässig	H_2: 4549.8	[1]	−0.8	
		Pt: 4548.1	3	+0.9	?
4552.9	stark	Pt: 4552.6	5	+0.3	
4562.2	mittelmässig	H_2: 4562.2	[2]	0.0	
4578.6	sehr breit, unscharf	H_2 4580.2	[4]	−1.6	Ames: H = 4580.1; J = 4
		H_2 4577.9	[2]	+0.7	
		Pt: 4577.6	4	+1.0	?
4640.5	mittelmässig, breit	Pt: 4640.0	4	+0.5	
4652.3	mittelmässig, breit	H_2: 4653.2	[3]	−1.0	
4658.5	stark	Pt: 4658.1	5	+0.4	
4685.0	unscharf, breit	Pt: 4684.3	4	+0.7	
		H_2: 4684.0	[3]	+1.0	Ames: H[1]) = 4684.0; J = 5
4738.3	zieml. stark, breit	Pt; 4737.7	2	+0.6	?
		Cl: 4740.7	3	−2.4	?
4749.2	ziemlich stark				
4770.3	mittelmässig, breit	H_2: 4770.6	[1]	−0.3	
		Cl: 4771.2	2	−0.9	
4773.1	mittelmässig, breit	H_2: 4773.9	[1]	−0.8	
		Pt: 4772.5	1	+0.6	
4832.6	mittelmässig, breit	Pt: 4831.4	0	+1.2	?
4853.7	stark	Pt: 4854.1	4	−0.4	
4861.3	mittelmässig, breit	H: 4861.5	*	−0.2	* F-Linie
4879.9	stark, breit	Pt: 4879.7	4	+0.2	

[1]) H in der Vacuumröhre gemessen.

λ (Phänom.)	Intensität	λ (verglichen)	J	Δ	Bemerkungen
4934.1	ziemlich stark	H_2: 4934.4	[5]	−0.3	
4941.0	mittelmässig	H_2: 4939.8	[2]	+1.2	?
4980.6	mittelmässig	H_2: 4980.5	[3]	+0.1	
		Pt: 4980.5	1	+0.1	
4987.4	mittelmässig				
4997.8	mittelmässig	Pt: 4998.1	2	−0.3	
		H_2: 4996.8	[2]	+1.0	?
5003.3	ziemlich stark	H_2: 5003.5	[4]	−0.2	
		Pt: 5002.8	2	+0.5	?
5034.0	ziemlich stark	Pt: 5033.7	4	+0.3	
5039.5	unscharf	H_2: 5039.7	[3]	−0.2	
		Pt: 5038.7	0	+0.8	?
5043.9	ziemlich stark	Pt 5044.2	4	−0.3	
		5044.6	6	−0.7	
5058.9	stark	Pt: 5059.7	5	−0.8	Colley: 505.4 $\mu\mu$
5079.2	unscharf	Cl: 5078.3	5	+0.9	
5096.4	unscharf	H_2: 5096.4	[1]	0.0	
		Pt: 5096.0	0	+0.4	?
5105.4	stark	Cu: 5105.8	(2)	−0.4	Cu allein? Colley: 510.2 $\mu\mu$ (nicht ident.)
5119.5	unscharf	Pt: 5118.6	1	+0.9	?
5131.5	mittelmässig				
5152.8	stark	Cu: 5153.3	(2)	−0.5	Colley: 510.2 $\mu\mu$ (nicht ident.)
5169.2	sehr unscharf	H_2: 5169.0	[1]	+0.2	
5194.8	mittelmässig	Pt: 5194.1	1	+0.7	Pt allein?
5200.5	mittelmässig	H_2: 5199.9	[2]	+0.6	
5209.3	sehr unscharf	Pt: 5208.8	0	+0.5	Pt allein?
		Ag: 5209.3	(1)	0.0	

λ (Phänom.)	Intensität	λ (verglichen)	J	Δ	Bemerkungen
5217.8	stark	Cl: 5218.1 Cu: 5218.5	7 (1)	−0.3 +0.7	
5227.4	stark	Pt: 5227.8	6	−0.4	Colley: 522.3 μμ
5286.6	mittelmässig	Pt: 5286.3	0	+0.3	Pt allein?
5293.9	mittelmässig				
5300.5	stark	Pt: 5301.2	6	−0.7	Colley: 530.6 μμ
5309.2	mittelmässig	H_2: 5309.3	[2]	−0.1	
5320.3 5329.6	sehr unscharf bandenartig erbreit.	H_2: 5320.5	[1]	−0.2	
5369.0	ziemlich stark	Pt: 5369.2	4	−0.2	
5388.2	mittelmässig	H_2: 5388.5 Pt: 5388.1	[4] 2	−0.3 +0.1	
5390.4	stark, breit	Pt: 5391.0 Cl: 5392.2	4 6	−0.6 −1.8	?
5475.5	stark	Pt: 5476.0	6	−0.5	
5478.7	stark	Pt: 5478.7	6	0.0	
5514.1	sehr unscharf	Pt: 5514.3	4	−0.2	Colley: 548.0 μμ
5522.0	sehr unscharf	H_2: 5521.5	[1]	+0.5	
	bandenartig erbreit.	Pt: 5526.1	4		
5527.6	sehr unscharf	H_2: 5527.0	[1]	+0.6	
5560.5	mittelmässig	Pt: 5560.2	2	+0.3	
5700.4	unscharf	H_2: 5700.4 Pt: 5700.7 Cu: 5700.4	[2] 0 (2)	0.0 −0.3 0.0	

Ausser den zahlreichen wiederkehrenden Linien des Platins und den stärkeren Intensitäten der Verunreinigung von Kupfer und Silber finden sich hier wiederum vielfache Coincidenzen mit Linien des zweiten Wasserstoff-Spectrums, von denen folgende besonders auffallen:

No.	λ	J	H_2 [1]	J [2]	Δ	Bemerkungen
1	4458.7	sehr unscharf	4459.3 4461.6	[1] [5]	−0.6	
2	4474.5	mittelmässig	4474.5	[3]	0.0	
3	4652.3	mittelm., breit	4653.2	[3]	−1.0	
4	4770.3	„ „	4770.6	[1]	−0.3	
5	4934.1	ziemlich stark	4934.4	[5]	+0.3	
6	4980.6	mittelmässig	4780.5	[3]	+0.1	Pt: J=1, Δ=+0.1
7	5003.3	ziemlich stark	5003.5	[4]	−0.2	Pt: J=2, Δ=+0.5
8	5039.5	unscharf	5039.7	[3]	−0.2	Pt: J=0, Δ=+0.8
9	5169.2	sehr unscharf	5169.0	[1]	+0.2	
10	5200.5	mittelmässig	5199.9	[2]	+0.6	
11	5309.2	„	5309.3	[2]	−0.1	
12	5320.3	sehr unscharf	5320.5	[1]	−0.2	
13	5388.2	mittelmässig	5388.5	[4]	−0.3	Pt: J=2, Δ=+0.1
14	5522.0	sehr unscharf	5521.5	[1]	+0.5	

Die 4 coincidierenden Platin-Linien kommen hierbei weniger in Betracht, da ihre Intensität im Verhältnis zu der beobachteten äusserst gering ist.

Bei Vergleich der übrigen Linien mit denen des Chlorspectrums[3]) ergaben sich folgende Daten;

λ	J	Cl	J	Δ
4336.1	unscharf	Cl: 4336.4	5	−0.3
5079.2	unscharf	Cl: 5078.3	5	+0.9
5117.8	stark	Cl: 5218.1	7	−0.3
		Cu	1	+0.7

[1]) Verglichen mit den Listen von Hasselberg.

[2]) Die Intensitäten in Parenthesis steigen von 1 bis 6.

[3]) „Vorläufige Mittheilung über das Spectrum des Chlors". J. M. Eder und E. Valenta. Sitz.-Ber. Wiener Akad. 1898 XXIV.

Zum sicheren Nachweis des Chlors können diese wenigen Coincidenzen wohl kaum ausreichen, wenn auch zu beachten ist, dass die ersten beiden im Schwefelsäure-Elektrolyten nicht vorkommen, und dass bei der letzten die Intensität zu gross ist, als dass die Linie allein von der Verunreinigung des Kupfers herrühren kann.

Für die Linien: 4749.2 (ziemlich stark), 4987.4 (mittelmässig), 5131.5 (mittelmässig), 5293.9 (mittelmässig) konnten keine Coincidenzen gefunden werden.

III. Platin-Kathode in Natronlauge [40 Proc.]

λ (Phänom.)	Intensität	λ (verglichen)	J	Δ	Bemerkungen
4861.1	ziemlich stark	H: 4861.5	*	−0.4	* F-Linie d. Sonnensp.
4879.9	unscharf, breit	Pt: 4879.7	4	+0.2	
4979.2	stark	Na[1])4879.3	6	−0.1	
4983.1	stark	Na: 4983.5	6	−0.4	
5045.1	unscharf	Pt: 5044.6	6	+0.5	
5059.4	mittelmässig	Pt: 5059.7	5	−0.3	
5148.5	ziemlich stark	Na: 5149.2	6	−0.7	
5153.6	ziemlich stark	Na: 5153.7	6	−0.1	
5228.9	sehr unscharf, breit	Pt: 5227.8 H_2: 5229.1	6 [2]	+1.1 −0.2	
5301.0	mittelmässig	Pt: 5301.2	6	−0.2	
5390.9	unscharf	Pt: 5391.0	4	−0.1	
5476.8	unscharf, breit	Pt: 5476.0 5478.7	6 6	+0.8	
5599.8	sehr unscharf	H_2: 5599.7	[3]	+0.1	
5675.9	unscharf	H_2: 5676.4	[1]	−0.5	
5682.6	stark	Na: 5682.9	8	−0.3	
5688.2	stark	Na: 5688.3	8	−0.1	
5890.0	sehr stark	Na: 5890.2	10*	−0.2	* D_2-Linie
5896.3	sehr stark	Na: 5896.2	10*	+0.1	* D_1-Linie

[1]) H. Kayser u. C. Runge. Spectren der Elemente, Abh. Berl. Akad. 1890.

Das Spektrum des Phänomens in Natronlauge ist sehr dunkel, nur 6 helle Natriumlinien und einzelne Platinlinien treten deutlich hervor. Ausser diesen und der Wasserstoff-Linie („F“) bleiben noch 2 übrig, die sich zwar den entsprechenden des Zweiten-Wasserstoff-Spectrums ohne grössere Differenzen gegenüberstellen lassen, jedoch keinen sicheren Anhaltspunkt für das Auftreten jenes Spectrums gewähren.

Weiterhin wurden noch verschiedene Lösungen als Elektrolyt verwendet, ohne dass jedoch bei diesen das emittierte Licht zur spectroskopischen Messung ausgereicht hätte.

Bei einer Lösung von Kalilauge und ebenso bei Kaliumcarbonat konnten nur die F-Linie des Wasserstoffes und die charakteristische violette Kalium-Linie gemessen werden.

B. Das Phänomen an der Kupfer-Kathode,

Bei der vorstehenden Analyse der Lichthülle bringt die Verwendung einer Platin-Kathode den Uebelstand mit sich, dass dieses Metall in dem beobachteten Teile des sichtbaren Spectrums sehr zahlreiche, helle Linien aufweist, die einerseits das deutliche Hevortreten fremder, minder starker Linien verhindern, andererseits solche überhaupt verdecken können, wozu noch die durch die Versuchs-Bedingungen gegebene Verbreiterung aller Linien wesentlich beiträgt.

Da sich somit auch eine Kathode von Eisen als gänzlich unbrauchbar erwies, wurde für die folgende Versuchsreihe Kupfer angewandt, dessen Spectrum im sichtbaren Teil nur gering besetzt ist. Zuvor wurde das Bogenspectrum desselben Kupferdrahtes, der später als Elektrolyt diente, gemessen, um die Intensitäten der Linien unter den obwaltenden Verhältnissen kennen zu lernen, und besonders noch,

um auf diese Weise alle durch Verunreinigung des Metalls hervorgerufenen Linien zu constatieren.

Ferner erschien diese Messung noch deshalb geboten, weil das benutzte Plan-Gitter bei starken Linien zahlreiche Gespenster aufweist, deren Erkennung in den weniger scharfen Spectren des Kathoden-Lichtes sehr erschwert ist. Lediglich aus diesem Grnnde sind in der nachfolgenden Tabelle des Elektroden-Spectrums, dessen Wiedergabe wegen des Vergleiches mit den weiteren Messungen angezeigt erscheint, auch sämmtliche Geister-Linien aufgeführt. Die Linien des Kupfers und seiner Verunreinigungen wurden hauptsächlich mit Hilfe der Tabellen von Kayser u. Runge [1]) ermittelt.

Das Bogenspectrum der Kupfer-Elektrode.

λ	Intensität	λ (verglichen)	J	Δ	Bemerkungen.
4062.5	zieml. stark, unsch.	Cu[1])4062.9	(1)[2])	—0.4	
4165.2	schwach	Fe[3])4165.5	(5)	—0.3	
4248.8	ziemlich schwach	Cu: 4249.2	(4)	−0.4	
4259.3	schwach, unscharf	Cu: 4259.6	(3)	—0.3	
4275.2	stark	Cu: 4275.3	(2)	—0.1	
4378.4	ziemlich stark	Cu: 4378.4	(2)	0.0	
4416.0	ziemlich schwach	Cu: 4415.8	(3)	+0.2	
4480.7	zieml. stark, breit	Cu: 4480.6	(2)	+0.1	
4507.5	schwach	Cu: 4507.6	(3)	—0.1	
4509.6	ziemlich stark	Cu: 4509.6	(4)	0.0	
4530.9	stark	Cu: 4531.0	(2)	—0.1	

[1]) H. Kayser und C. Runge: „Ueber die Spectren der Elemente.“ Abhandl. Berl. Akad. 1892.

[2]) Die Intensitäten in ( ) steigen von 6 bis 1.

[3]) H. Kayser u. Runge: „Ueber die Spectren der Elemente.“ Abhandl. Berl. Akad. 1888.

λ	Intensität	λ (verglichen)	J	Δ	Bemerkungen.
4539.5	stark	Cu: 4540.0	(2)	—0.5	
4580.6	schwach	Γ_1 [1])			
4587.0	stark	Cu: 4587.2	(1)	—0.2	
4593.2	schwach	Γ_1			
4637.7	„	Fe: 4637.7	(3)	0.0	
4641.5	„	Fe: 4641.1	(6)	+0.4	
4644.7	„	Γ_1			
4651.3	stark	Cu: 4651.3	(2)	0.0	
4657.6	ziemlich schwach	Γ_1			
4663.3	schwach	Γa?			
4674.7	ziemlich stark	Cu: 4675.0	(3)	—0.3	
4686.4	schwach	Γa?			
4697.2	mittelmässig, breit	Cu: 4697.6	(4)	—0.4	
4701.4	schwach	Γ_1			
4704.8	stark	Cu: 4704.8	(2)	0.0	
4708.0	schwach	Γ_1			
4710.5	mittelmässig	Fe: 4710.4	(4)	+0.1	
	bandenartig erhellt	Fe: 4711.6	(6)		
		Fe: 4712.2	(6)		
		Fe: 4714.3	(6)		
4719.6	schwach				
4728.0	schwach	Fe: 4728.7	(4)	—0.7	
	bandenartig erhellt	Fe: 4729.1	(6)		
		Fe: 4729.8	(6)		
		Fe: 4730.4	(6)		
4732.4	schwach	Fe: 4731.6	(6)	+0.8	
4737.4	ziemlich schwach	Fe: 4736.9	(1)	+0.5	
		Fe: 4737.8	(6)	—0.4	

[1]) Γ = Gespenst; die mit gleichem Index versehenen Geister entsprechen einander.

λ	Intensität	λ (verglichen)	J	Δ	Bemerkungen
4767.3	mittelmässig, breit	Cu: 4767.7	(5)	—0.4	
4775.9	ziemlich schwach	Fe: 4776.2	(6)	—0.3	
4794.1	mittelmässig, breit	Cu: 4794.2	(5)	—0.1	
		Fe: 4794.2	(6)	—0.1	
4797.1	mittelmässig	Fe: 4797.3	6*	—0.2	*nach Vogel u. Thalén
4841.8	„	Fe: 4841.9	(6)	—0.1	
4866.3	zieml. stark, breit	Cu: 4866.4	(5)	—0.1	
4883.0	schwach	Fe: 4882.3	(6)	+0.7	?
4903.5	mittelmässig	Fe: 4903.4	(2)	+0 1	
5009.8	ziemlich schwach	Γ_1			
5016.9	stark	Fe: 5017.0	(6)	—0.1	
5023.8	schwach, unscharf	Γ_1			
5034.5	mittelmässig, breit	Cu: 5034.5	(6)	0.0	
5063.3	mittelmässig				
5070.4	mittelm., unscharf				
5076.5	mittelmässig, breit	Cu: 5076.4	(5)	+0.1	
5080.6	mittelmässig	Fe: 5080.4	(6)	+0.2	
		5080.8	(6)	—0.2	
5084.7	mittelm , unscharf	Fe: 5084.3	(6)	+0.4	
5087.8	schwach	Γ_5			
5091.4	ziemlich schwach	Γ_4			
		Fe: 5090.9	(4)	+0.5	
5094.8	mittelmässig	Γ_3			
5098.4	ziemlich stark	Γ_2			
5101.9	mittelmässig	Γ_1			
5105.7	stark	Cu: 5105.8	(2)	—0.1	
5109.7	mittelmässig	Γ_1			
5112.9	ziemlich stark	Γ_2			
5117.1	mittelmässig	Γ_3			

λ	Intensität	λ (verglichen)	J	Δ	Bemerkungen
5120.2	ziemlich schwach	Γ_4			
5123.3	schwach	Γ_5			
5139.4	mittelmässig	Fe: 5139.3	(1)	+0.1	
		5139.6	(1)	−0.2	
5142.5	ziemlich schwach	Γ_3			
5144.7	„ „	Cu: 5144.4	(5)	+0.3	
5146.4	mittelmässig	Γ_2			
5149.8	ziemlich schwach	Γ_1			
5153.6	stark, breit	Cu: 5153.3	(2)	+0.3	
5157.4	ziemlich schwach	Γ_1			
5160.7	mittelmässig	Γ_2			
5164.8	ziemlich schwach	Γ_3			
5168.0	mittelm., unscharf	Fe: 5167.5	(1)	+0.5	
5201.2	mittelmässig, breit	Cu: 5201.1	(4)	+0.1	
5204.1	ziemlich schwach	Γ_4			
5205.5	mittelmässig; breit	Fe: 5205.2	(6)	+0.3	
5207.4	ziemlich schwach	Γ_3 $\Gamma\delta$ [1]			
5211.0	mittelmässig	Γ_2 $\Gamma\gamma$			
5212.8	ziemlich schwach	$\Gamma\beta$			
5214.5	„ „	Γ_1 $\Gamma\alpha$			
5218.5	sehr stark	Cu: 5218.5	(1)	0.0	
5220.2	stark	Cu: 5220.2	(3)	−0.1	
5222.2	ziemlich schwach	Γ_1			
5225.8	mittelmässig	$\Gamma\alpha$ Γ_2			
5227.3	ziemlich schwach	$\Gamma\beta$			

[1]) Die zu den benachbarten starken Cu-Linien gehörigen beiderseitigen Geister coincidieren der Mehrzahl nach genau. Die Indices deuten darauf hin.

λ	Intensität	λ (verglichen)	J	Δ	Bemerkungen
5229.5	schwach	Γ_3 Γ_γ			
5232.9	ziemlich schwach	Γ_δ Γ_4			
5247.6	„ „	Fe: 5247.2	(5)	+0.4	
5250.7	mittelmässig	Cu: 5250.8	(5)	−0.1	
5261.3	ziemlich schwach				
5274.3	mittelm., unscharf	Fe: 5273.6	(3)	+0.7	
5285.2	ziemlich schwach	Γ_2			
5288.8	„ „	Γ_1			
5292.6	stark	Cu: 5292.8	(3)	−0.2	
5296.0	ziemlich schwach	Γ_1			
5299.8	„ „	Γ_2			
5312.6	mittelm., unscharf	Fe: 5313.4	(6)	−0.8	Fe allein?
5324.1	mittelmässig	Fe: 5324.3	(1)	−0.2	
5353.1	ziemlich stark	Cu: 5352.9	(5)	+0.2	
5355.3	zieml. stark, breit	Cu: 5355.2	(5)	+0.1	
5360.1	stark	Cu: 5360.2	(5)	−0.2	
5391.8	zieml. stark, breit	Cu: 5391.9	(4)	−0.1	
5412.9	mittelmässig	Fe: 5413.3	(6)	−0.4	
5432.2	mittelmässig	Cu: 5432.3	(5)	−0.1	
5463.4	ziemlich stark	Fe: 5463.4	(2)	0.0	
5529.8	mittelm., unscharf	Fe: 5529.3	(5)	+0.5	
5535.8	ziemlich stark	Cu: 5536.1	(4)	−0.3	
5555.2	„ „	Cu: 5555.2	(4)	0.0	
5684.3	mittelmässig	Γ_4			
5688.0	ziemlich schwach	Γ_3			
5692.2	ziemlich stark	Γ_2			
5695.8	mittelmässig	Γ_1			
5700.4	stark	Cu: 5700.4	(2)	0.0	

λ	Intensität	λ (verglichen)	J	Δ	Bemerkungen
5704.4	mittelmässig	Γ_1			
5708.4	ziemlich stark	Γ_2			
5712.5	ziemlich schwach	Γ_3			
5716.2	mittelmässig	Γ_4			
5732.6	ziemlich stark	Cu: 5732.5	(6)	+0.1	
5782.1	„ „	Cu: 5782.3	(2)	−0.2	

Aus der obigen Tabelle ergiebt sich, dass in dem gemessenen Teile von $\lambda = 5782$ bis $\lambda = 4249$ 10 Cu Linien fehlen, die nach Kayser u. Runge zu den schwächsten Intensitäten gehören; unterhalb $\lambda = 4249$ wurde nur noch eine von stärkster Intensität gemessen.

Ausserdem wurden noch 28 Eisen-Linien identifiziert. Bei dem starken Linienpaar des Kupfers $\lambda = 5218$ und $\lambda = 5220$ verstärken sich die zahlreich auftretenden Geister durch abwechselnde Coincidenz gegenseitig, so dass sie unverhältnismässig intensiv erscheinen. Nicht identifiziert blieben nur die beiden Linien $\lambda = 5063.3$ (mittelmässig) und $\lambda = 5261.3$ (ziemlich schwach).

I. Lichthülle an der Kupfer-Kathode in verdünnter Schwefelsäure.

λ (Phänom.)	Intensität	λ (verglichen)	J	Δ	Bemerkungen
4275.4	mittelm., unscharf	E[1]): 4275.2	stark	+0.2	
4481.3	mittelmässig	E : 4480.7 H_2: 4481.8 S : 4481.7	z. st. [1] 1	+0.6 −0.5 −0.4	
4510.4	mittelmässig	H_2: 4510.6	[1]	−0.2	
4531.7	mittelmässig, breit	E : 4530.9 H_2: 4532.9	st. [2]	+0.8 −1.2	
4543.1	schwach	H_2: 4543.7	[2]	−0.6	
4557.7	„	H_2 4557.3 4558.6	[2] [2]	+0.4 −0.9	
4586.5	ziemlich schwach	E : 4587.0	st.	−0.5	
4651.4	stark	E : 4651.3	st.	−0.1	
4675.1	mittelm., unscharf	E : 4674.7 H_2: 4675.5	z. st. [2]	+0.4 −0.4	
4704.8	ziemlich stark	E : 4704.8	st.	0.0	
4793.9	mittelmässig	E : 4794.1 H_2: 4794.0	m. br. [2]	−0.2 −0.1	
4814.0	ziemlich schwach	H_2: 4813.9	[2]	+0.1	
4861.3	mittelmässig, breit	H : 4861.5	*	−0.2	* F-Linie d. Sonne
4909.8	ziemlich schwach	H_2: 4909.2	[2]	+0.6	
4919.3	„ „	H_2: 4919.4	[2]	−0.1	
4932.5	„ „ breit	H_2 4932.5 4934.5	[2] [5]	0.0	
4953.3	mittelmässig, breit	H_2 4953.0 4955.9	[1] [3]	+0.3	
4986.1	„ „				

[1]) Elektroden-Spectrum (vorhergehende Messung).

λ (Phänom.)	Intensität	λ (verglichen)	J	Δ	Bemerkungen
		H_2: 5008.3	[3]	−0.1	
	ziemlich schwach,	S: 5009.8	6		
5008.2	bandenartige	H_2: 5011.6	[2]		
	Erbreiterung	S: 5011.8	3		
		H_2: 5013.0	[5]		
5017.5	ziemlich stark	S: 5014.3	8		
		H_2: 5014.9	[4]		
		H_2: 5016.7	[3]	+0.8	
		E: 5016.9	st.	+0.6	
5034.6	mittelmässig	E: 5034.5	m. br.	+0.1	
5053.3	mittelmässig, breit	H_2: 5055	[5]	−1.7	
		H_2 5062.0	[2]	+0.8	
5062.8	ziemlich schwach	H_2 5064.1	[4]	−1.3	
		E: 5063.3	mitt.	−0.5	
5068.2	„ „	H_2: 5068.3	[4]	−0.1	
5079.2	„ „				
5105.3	stark	E: 5105.7	st.	−0.4	
5153.0	„	E: 5153.3	st.	−0.3	
5218.3	„	E: 5218.5	st.	−0.2	
5250.2	mittelm., unscharf	E: 5250.7	m.	−0.5	
		E: 5292.6	st.	−0.2	
5292.4	ziemlich stark	H_2: 5291.8	[3]	+0.6	
		S: 5320.9	3	−0.3	
5320.6	mittelmässig, breit	H_2 5320.5	[1]	+0.1	
		H_2 5322.3	[1]		
5346.3	unscharf	S: 5345.8	3	+0.5	
		E 5353.1	z. st.	−0.4	
5352.7	mittelmässig, breit	E 5355.3	z.st.b.		
5361.0	sehr unscharf	E: 5360.6	st.	+0.9	
		E: 5391.8	z.st.b.	−0.2	
5391.6	mittelmässig	H_2 5391.5	[1]	+0.1	
		H_2 5392.7	[1]		

λ (Phänom.)	Intensität	λ (verglichen)	J	Δ	Bemerkungen
5432.5	mittelmässig, breit	E : 5432.2	mitt.	+0.3	
		S : 5433.0	10	−0.5	
5453.5	ziemlich schwach	S : 5454.0	10	−0.5	
5464.5	unscharf	E : 5463.4	z. st.	+1.1	
5474.4	unscharf, breit	S 5473.8	8	+0.6	
		S 5475.2	2		
		H_2 : 5474.7	[2]	−0.3	
5510.1	unscharf	S : 5509.8	10	+0.3	
5536.6	„	S : 5537.0	3	+0.4	
		H_2 : 5537.4	[4]	−0.8	
5555.6	mittelmässig	E : 5555.2	z. st.	+0.4	
		S : 5556.1	4	−0.5	
		H_2 : 5555.1	[2]	+0.5	
5606.5	unscharf	S : 5606.4	8	+0.1	
5639.8	„	S 5640.3	8	−0.5	
		S 5640.5	4		
5700.1	ziemlich stark	E : 5700.4	st.	−0.3	
		H_2 : 5700.4	[2]	−0.3	
5734.2	mittelm., unscharf	H_2 5734.3	[2]	−0.1	
		H_2 5735.8	[4]		
5782.4	stark	E : 5782.1	z. st.	+0.3	

Das Spectrum der Lichthülle an der Kupfer-Elektrode zeigt sich im Ganzen dunkler als dasjenige bei Platin, die Linien treten weniger deutlich und scharf hervor, weshalb für die Identifizierung weitere Grenzen geboten sind.

24 Linien coincidieren mit dem Bogen-Spectrum der Elektrode.

Von den übrigen sind 5 in Uebereinstimmung mit starken Linien des Schwefel-Spectrums:

λ	J	S	J	Δ
5346.3	unscharf	5345.8	8	+ 0.5
5453.5	zieml. schwach	5454.0	10	— 0.5
5510.1	unscharf	5509.8	10	+ 0.3
5606.5	„	5606.4	8	+ 0.1
5639.8	„	5640:3 5640.5	8 4	— 0.5

Weiterhin lassen sich mit dem zweiten Wasserstoff-Spectrum nach Hasselberg folgende 11 Linien zur Coincidenz bringen:

λ	J	H_2	J	Δ
4510.4	mittelmässig	4510.6	[1]	— 0.2
4543.1	schwach	4543.7	[2]	— 0.6
4557.7	„	4557.3 4558.6	[2] [2]	+ 0.4 — 0.9
4814.0	ziemlich schwach	4813.9	[2]	+ 0.1
4909.8	„ „	4909.2	[2]	+ 0.6
4919.3	„ „	4919.4	[2]	— 0.1
4932.5	zieml. schw., br.	4932.5 4934.5	[2] [5]	0.0
4953.3	mittelmäss., breit	4953.0 4955.9	[1] [3]	+ 0.3
5053.3	„ „	5055.0	[5]	— 1.7
5068.2	ziemlich schwach	5068.3	[4]	— 0.1
5734.2	mittelm., unsch.	5734.3 5735.8	[2] [4]	— 0.1

Die auffallend geringen Differenzen der letzten Linien sind natürlich — in Anbetracht der Unschärfe der Linien

überhaupt — nur zufällig, da sich jede von diesen nur bis zu einer Genauigkeit von 0,4—0,6 A.E. bestimmen lässt. Nur eine Linie $\lambda = 5069.2$ wurde nicht identifiziert.

II. Lichtemission an der Kupfer-Kathode in verdünnter Salzsäure.

λ (Phänom.)	Intensität	λ (verglichen)	J	Δ	Bemerkungen
4270.8	zieml. schw., unsch.	Cl : 4270.9	3	−0.1	
4496.5	mittelm., breit	H_2 4496.7	[1]	−0.2	
		H_2 4498.2	[3]		
4532.1	breit, unscharf	E : 4530.9	st.	+1.2	
		H_2 : 4532.9	[2]	−0.8	
4550.8	mittelm.	H_2 : 4551.1	[2]	−0.3	
4704.5	zieml. stark	E : 4704.8	st.	−0.3	
4794.3	mittelm., unsch.	H_2 : 4794.0	[2]	+0.3	
		E : 4794.1	m. br.	+0.2	
4813.0	schwach, breit	H_2 : 4813.9	[2]	−0.9	
4819.9	zieml. schw., unsch.	Cl : 4819.6	[10]	+0.3	
4861.3	mittelm., breit	H : 4861.5	*	−0.2	* F-Linie.
4885.6	unsch., breit	H_2 4884.9	[2]	+0.7	
		H_2 4886.4	[2]	−0.8	
4897.3	mittelm., unsch.	Cl : 4896.9	4	+0.4	
4904.6	zieml. schwach	Cl : 4904.9	4	−0.3	
4909.5	mittelm, breit	H_2 : 4909.2	[2]	+0.3	
4919.9	mittelm., unsch.	H_2 : 4919.4	[2]	+0.5	
4933.1	mittelm., breit	H_2 4932.5	[2]	−0.6	
		H_2 4934.5	[5]		
4953.5	mittelm., breit	H_2 4953.0	[1]	+0.5	
		H_2 4955.9	[3]		
4973.4	schwach	H_2 : 4973.5	[4]	−0.1	Ames: H=4973.3
4986.2	mittelm., unsch.				

λ (Phänom.)	Intensität	λ (verglichen)	J	Δ	Bemerkungen.
5008.6	zieml. schwach	H_2: 5008.3	[3]	+0.3	
	bandenartig. Erbreiterung	E : 5009.8	*Γ*?		
		H_2: 5011.6	[2]		
		H_2: 5013.0	[5]		
5017.0	mittelm.	H_2: 5014.9	[4]		
		H_2: 5016.7	[3]		
		E : 5016.9	st.	+0.1	
5039.2	zieml. schw., unsch.	H_2: 5039.7	[3]	−0.5	
5054.6	mittelm., breit	H_2: 5055.0	[5]	−0.4	
5068.5	mittelm., unsch.	H_2: 5068.3	[4]	+0.2	
5078.4	zieml. schwach	Cl : 5078.3	5	−0.1	
5091.9	mittelm., unsch.	E : 5091.4	*Γ* z. s.	+0.5	
5105.4	stark	E : 5105.7	st.	−0.3	
5153.3	„	E : 5153.3	st.	0.0	
5218.1	„	E : 5218.5	s. st.	−0.4	
		Cl : 5218.1	7	0.0	
5269.2	mittelm.	E : 5292.6	st.	0.4	
		H_2: 5291.8	[3]	+0.3	
5355.5	mittelm., breit	E : 5355.3	z. st.	+0.2	
5380.4	mittelm., unsch.				
5392.4	zieml. schwach, br.	E : 5391.8	z.st.b.	+0.6	
		Cl : 5392.2	6	+0.2	
		H_2: 5392.7	[1]	−0.3	
5424.0	zieml. schwach	Cl : 5423.6	8	+0.4	
5425.2	„ „	H_2: 5425.6	[4]	−0.4	
5444.4	„ „	Cl : 5444.1	8	+0.3	
5701.0	„ stark	E : 5700.4	st.	+0.6	
		H_2: 5700.4	[2]	+0.6	
5734.3	zieml. schwach	H_2: 5734.3	[2]	0.0	
5735.1		H_2: 5735.8	[4]	−0.7	
5890.1	stark	Na: 5890.2	D_2	−0.1	
5896.0	„	Na: 5896.2	D_1	−0.2	

Im Unterschied zu der grossen Anzahl der Linien des Elektroden-Metalls, die sich bei Schwefelsäure zeigen, finden sich in dieser Messung nur halb so viele Coincidenzen vor. Dagegen erscheint das zweite Wasserstoff-Spectrum sehr zahlreich vertreten.

λ	J	H_2	J	Δ
4496.5	mittelm., breit	4496.7	[1]	−0.2
		4498.2	[3]	
4550.8	mittelmässig	4551.1	[2]	−0.3
4813.0	schwach; breit	4813.9	[2]	−0.9
4885.6	unscharf; breit	4884.9	[2]	+0.7
		4886.4	[2]	−0.8
4909.5	mittelm., breit	4909.2	[2[	+0.3
4919.9	mittelm., unsch.	4919.4	[2]	+0.5
4933.1	mittelm., breit	4932.5	[2]	−0.6
		4934.5	[5]	
4953.5	„ „	4953.0	[1]	+0.5
		4955.9	[3]	
4973.4	schwach	4973.5	[4]	−0.1
5039.2	schwach, unsch.	5039.7	[3]	−0.5
5054.6	mittelm., breit	5055.0	[4]	−0.4
5068.5	mittelm., unsch.	5068.3	[4]	+0.2
5425.2	zieml. schwach	5425.6	[4]	+0.4

Nur 7 von diesen Linien stimmen mit denen, die bei Schwefelsäure auftreten, überein.

Der Vergleich der übrigen Linien mit dem Spectrum des Chlors ergab folgende Daten:

λ	J	Cl	J	Δ
4270.8	zieml. schwach	4270.9	3	— 0.1
4819.9	z. schw.; unsch.	4819.6	10	+ 0.3
4897.3	mittelm.; unsch.	4896.9	4	+ 0.4
4904.6	ziemlich schw.	4904 9	4	— 0.3
5078.4	„ „	5078.3	5	+ 0.1
5424.0	„ „	5423.6	8	+ 0.4
5444.4	„ „	5444.1	8	+ 0.3

Eine Linie $\lambda = 5380.4$ (mittelmässig, unscharf) blieb hierbei nicht identificiert.

Unter Benutzung derselben Kupfer-Kathode wurde weiterhin das Phänomen noch in mehreren Lösungen von Metall-Salzen beobachtet, so in Na OH, KOH, $Na_2 CO_3$, $K_2 CO_3$, $Li Cl_2$. Bei allen diesen Elektrolyten blieb jedoch das Spectrum sehr lichtschwach, so dass neben den stärksten Linien der Elektrode nur noch die intensivsten der gelösten Metalle gemessen werden konnten, und somit in dieser Hinsicht die schon von Colley angestellten Beobachtungen nur bestätigt wurden.

Betrachten wir nun die Resultate, die sich aus den vorliegenden spektroskopischen Messungen ergeben!

Unzweifelhaft ist das Auftreten des Spectrums des Elektrolyten-Metalles, dass sich trotz der geringen Lichtstärke des Phänomens mit ausführlicher Deutlichkeit der subjektiven Beobachtung darstellt,

Neben diesem finden sich noch die intensivsten Spectral-Linien der Verunreinigungen des Metalles. Bei der Platin-Kathode waren es die charakteristischen Linien des Kupfers, die stärkste des Silbers und dann noch 6 bezw. 2 sehr intensive des Eisens. Von der Verunreinigung der Kupfer-Elektrode dagegen zeigte sich nur Eisen in 4 bezw. 2 starken Linien.

Hierbei war die voraufgegangene Beobachtung des Bogen-Spectrums des Kupfers von grossem Wert, denn von den mehr als 20 Fe-Linien, die in denselben konstatiert wurden, kehrten bei der Messung des Kathoden-Lichtes nachweislich nur jene, 4, bezw. 2 wieder. Daraus geht hervor, dass auf die übrigen zahlreichen und hohen Intensitäten des Eisens, die im Bogenspectrum des Kupfers nicht wahrgenommen wurden, bei der weiteren Identifizierung keine Rücksicht zu nehmen ist. Wäre dieser Anhalt nicht vorhanden, so würden von allen den Linien, welche jetzt als Gas-Linien identifiziert sind, nur sehr wenige übrige bleiben, die man nicht mit Wellenlängen des so stark besetzten Eisen-Spectrums nährungsweise zur Coincidenz bringen könnte.

So aber müssen dieselben notwendig den Gasen derjenigen Elemente zugeschrieben werden, welche sich im Elektrolyten vorfinden. Schon früher bekannt waren hier die starken Linien des Wasserstoffes $H\alpha$ und $H\beta$, welche sich jedes Mal ohne Unterschied des Kathoden-Metalles und des Elektrolyten im Prismenspectroskop deutlich zeigen. Mit Hilfe des von mir benutzten Gitter-Apparates konnte allerdings nur die blaue Linie eruiert werden, da, wie bereits erwähnt, der jenseits der D-Linien gelegene Teil des Spectrums sich infolge der Lichtschwäche des Phänomens zur Messung nicht mehr eignete.

Aus der Anzahl der übrigen, von dem Kathoden-Material nicht herrührenden Linien, sind bei Anwendung des Schwefelsäure-Elektrolyten in den beiden Versuchsfällen am Platin- und Kupfer-Elektroden 4 bezw. 5 mit durchweg hohen Intensitäten des Schwefel-Spectrums identifiziert worden; während 2 bezw. 7 mit Linien des Chlor-Spectrums übereinstimmen.

Alle anderen Linien — mit nur 1 oder 2 Ausnahmen — lassen sich mit denen des zweiten Wasserstoff-Spectrums zur Coincidenz bringen, bei Schwefelsäure sind es 8 bezw. 11, bei Salzsäure 14 resp. 13, wobei allerdings die durch die Bedingungen des Apparates und durch die Unschärfe

der Linien gegebenen weiteren Grenzen der Genauigkeit in Rechnung zu ziehen sind.

In anbetracht dieser zahlreichen Coincidenzen aber ist es sehr auffallend, dass von den Gruppen ein und desselben Elementes in den analogen Versuchsreihen nur wenige Linien untereinander übereinstimmen.

So findet sich unter den Linien des Schwefels bei den verschiedenen Elektroden keine einzige, unter den Chlor-Linien nur eine gemeinschaftliche. Zahlreicher sind die Uebereinstimmungen an gleicher Elektrode zwischen den Linien des zweiten Wasserstoff-Spectrums in den verschiedenen Elektrolyten. Von den 8 bezw. 14 der Schwefelsäure und Salzsäure an der Platin-Kathode sind 6 beiden gemeinsam, an der Kupferelektrode coincidieren in den genannten Elektrolyten von 11 und 13 Linien: 7.

Dagegen ist es nur 1 Wasserstoff-Linie, die in allen 4 Versuchsreihen wiederkehrt, und bei der anderweitigen paarweisen Gegenüberstellung der 4 Tabellen finden sich nur vereinzelte Uebereinstimmungen.

Da nun bei allen in diesem Gitterapparat beobachteten Spectren des Phänomens nur die stärkeren Linien sichtbar sind, wie dies auch aus dem Fehlen der sehr schwachen Intensitäten des Elektroden-Metalles und dem Auftreten nur der hellsten seiner Verunreinigungs-Linien hervorgeht, so ist von vornherein anzunehmen, dass jene angeführten Spectra der anderen Elemente bei weitem reichlicher besetzt sind, aber nur in den jeweilig stärksten Intensitäten wahrnehmbar sein können, weil die während des Phänomens entwickelte Gasmenge sehr gering und ausserdem die Schicht der allein und unmittelbar an der Elektrode erglühenden Gashülle nur sehr dünn ist.

In den bezeichneten Fällen tritt nun der besondere Umstand ein, dass die sichtbaren Intensitäten je nach der Elektrode und des Elektrolyten mit einander abwechseln oder doch nur zum Teile constant bleiben.

Die Ursache für diese auffallende Erscheinung kann zunächst in den verschiedenen Temperatur - Stadien ge-

sucht werden, denn es ist augenscheinlich der Unterschied der Temperaturen unmittelbar an der Platin- und Kupfer-Elektrode während der Dauer des Phänomens nicht gering, wenn man den bedeutend höheren Schmelzpunkt und die grössere Wärme-Leitungsfähigkeit des Kupfers den entsprechenden Werten des Platins entgegenstellt. Ueber den Grad der Erwärmung in der Gashülle selbst jedoch lässt sich kaum eine Vermutung aufstellen, da hier die verschiedentlich glühenden und auch brennenden Gase und besonders noch die vielfachen kleineren und grösseren Explosionen der stark erhitzten Gasgemische in betracht kommen. Die so plötzliche und hochgradige Erhitzung der Gas-Molekel sowie die heftigen Explosionen müssen starke Druckdifferenzen zur Folge haben, die ihrerseits das Spektrum der betreffenden Elemente in bedeutender Weise beeinflussen.

In seiner ersten Abhandlung über die „Untersuchungen des zweiten Wasserstoff-Spektrums" führt B. Hasselberg den Nachweis, dass das merkwürdige Liniensystem, welches beim Durchgange des elektrischen Stromes in den mit Wasserstoff unter geringem Druck gefüllten Röhren entsteht, nicht dem Acetylen angehört, sondern ein neben dem ersten auftretendes zweites Spectrum des Wasserstoffes ist. Das Entstehen desselben leitet er von den schwächeren Partial-Entladungen her, deren Durchgang bei geringem Widerstand der Gasschicht also bei kleinem Druck möglich sei.

Bei Anwendung einer grossen Inductionsrolle mit fünf Bunsen-Elementen, genügte schon zur Erzeugung jenes Spectrums eine Verminderung des Druckes auf 22 mm während bei einer kleineren der Druck auf 2 bis 3 mm verringert werden musste.

Da in unserem Phänomen die intermittierenden Entladungen ebenfalls Partial-Entladungen sind, so erscheint das Auftreten des zweiten Wasserstoff-Spectrums hierbei wohl erklärlich.

Bezüglich der in den verschiedenen Versuchsfällen mit einander abwechselnden Intensitäten der Spectra des Wasserstoffes, Schwefels und Chlors lassen sich aber kaum

hinreichende Analoga finden. So beobachtete B. Hasselberg, dass bei allmählicher Steigerung des Druckes in der Wasserstoffröhre auch nur allmählich das zweite Spectrum verschwindet, und ähnliche Wahrnehmungen sind bei Gasen mit doppelten Spectren auch sonst gemacht worden, so z. B. beim Stickstoff und Schwefel, doch sind nähere Angaben über die Veränderung der Linien-Intensitäten bei Aenderung der Druck- uud Temperatur-Verhältnisse noch in keinem Falle erbracht worden.

Erst dann, wenn die Erforschung der Spectralanalyse in dieser Richtung weiter vorgeschritten sein wird, wird es möglich sein, aus dem abwechselnden Hervortreten einzelner Spectralteile positive Schlüsse zu ziehen auf die complicierten Vorgänge, die sich während des eigenartigen Phänomens abspielen.

Es sei noch erwähnt, dass die übrigen auffallend häufig vorkommenden Coincidenzen von Linien der Platin-Elektrode mit denen des Hasselberg'schen zweiten Wasserstoff-Spectrums wohl darin ihre einfache Erklärung finden, dass diese Linien allein dem ersteren Metall angehören, aber damals noch nicht bekannt waren und erst durch die sorgfältigen Messungen von Kayser constatiert worden sind.

Von nicht geringem Vorteile würde es für die Spectralanalyse des Phänomens sein, zu erforschen, in wie weit neben jenen beobachteten stärksten Intensitäten der Gas-Spectren sich auch die übrigen Teile derselben zeigen. Eine derartige Untersuchung könnte jedoch nur mit Hilfe der Photographie unternommen werdeu, bei der allerdings wieder genaue Resultate deshalb sehr erschwert und womöglich ganz in Frage gestellt sind, weil bei der notwendig langen Belichtungsdauer das gleichzeitig auftretende, continuirliche Spectrum die Platte zum mindesten stark verschleiern würde.

Vorliegende Arbeit wurde im Sommer-Semester 1898 im physikalischen Laboratorium der Universität Freiburg in Angriff genommen und während des Winter-Semesters 1898/99 im chemisch-physikalischen Institut der k. k. Universität in Wien ausgeführt und abgeschlossen.

Es drängt mich, bei dieser Gelegenheit dem hochverehrten Leiter dieses Institutes, Herrn Hofrath Professor Dr. Franz Exner für das mir bei Anfertigung der Arbeit in liebenswürdigster Weise bewiesene Wohlwollen und Interesse tiefempfundenen Dank ergebenst auszusprechen.

Den Herren Assistenten des Laboratoriums danke ich ebenfalls aufrichtigst für ihr immer freundliches und hilfsbereites Entgegenkommen.

Wien, im April 1899.

Karl Luyken.

Lebenslauf.

Am 13. Februar 1874 wurde ich, Karl Luyken, evangelischer Confession, auf Rittergut Pawelwitz bei Breslau geboren als jüngster Sohn des Ritterguts-Besitzers Edmund Luyken und seiner Ehefrau Elisabeth, geb. Meister. Seit 1877 in Düsseldorf, besuchte ich von Ostern 1883 ab das Königliche Gymnasium daselbst und erhielt Ostern 1893 das Reife-Zeugnis.

Nach einer halbjährigen praktischen Ausbildung in der Königlichen Staats-Eisenbahn-Werkstätte zu Crefeld bezog ich die Königliche Technische Hochschule Berlin-Charlottenburg, an der ich 8 Semester immatrikuliert war. Sodann setzte ich das Studium der Naturwissenschaften auf der Universität Freiburg (Schw.) während des Winter- und Sommer-Semesters 1897/98 fort. Die dort begonnene Dissertations-Arbeit vollendete ich im Winter-Semester 1898/99 im physikalisch-chemischen Institut der Universität Wien.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und praktischen Uebungen der Herren Professoren

Dziobek, Grumnach, v. Knorre, Lampe, Paalzow, Reuleaux, Riedler, Rüdorff, Slaby, Stahl, H. W. Vogel
in Berlin;

Bistrzycki, Daniels, v. Kowalski, M. Lerch
in Freiburg (Schw.);

F. Exner, v. Escherich, Jäger, Jodl, v. Smoluchowski, Stöhr, Tuma
in Wien.

Allen meinen hochverehrten Lehrern fühle ich mich zu ehrerbietigstem Danke verpflichtet.

Thesen.

1. Bei dem elektrolytischen Unterbrecher sind die Intermittenzen auch dann vollkommen, wenn die Lichtemission vermieden wird.
2. Das Spectrum der Lichthülle an kleinen Flüssigkeits-Elektroden enthält neben dem ersten auch das zweite Wasserstoff-Spectrum.
3. Die hydro-elektrischen Glüherscheinungen sind wegen ihres mit geringstem Kraft-Verlust verbundenen Umsatzes der Spannungs- in Wärme-Energie für die Technik von hohem Wert.